

BULLETIN

DU

DÉPARTEMENT DE L'AGRICULTURE

AUX

INDES NÉERLANDAISES.

N^o. XXXIII.

BUITENZORG,
IMPRIMERIE DU DÉPARTEMENT
1910.

BEITRÄGE
ZUR
KENNTNIS DES KAFFEES.

VON
Dr. K. GORTER.

Ueber die Chlorogensäure.

In meiner früheren Mittheilung ¹⁾ habe ich das chlorogensaure Kalicoffein, das in grösserer Menge sowohl aus Liberiakaffee wie aus dem arabischen Kaffee isoliert werden konnte, beschrieben und die Resultate der eingehenden Untersuchung der Chlorogensäure angeführt.

Das Studium dieser interessanten Säure ist inzwischen weiter geführt und, obschon es mir bis jetzt nicht gelungen ist die Struktur ganz einwandfrei zu beweisen, so geht diese doch aus den Ergebnissen der weiteren Forschung mit ziemlicher Sicherheit hervor. Zweck dieser Mitteilung ist über die erzielten Resultate näher zu berichten und die neueren Ansichten über die Struktur der Chlorogensäure zu diskutieren.

Es seien dazu einige Ergänzungen zu den Eigenschaften der Chlorogensäure vorangeschickt.

Der Schmelzpunkt der ganz reinen, aus dem Kalksalz regenerierten Säure wurde bei 208° (unk.) gefunden, somit etwas höher als früher für die nicht in dieser Weise gereinigte Substanz angegeben wurde.

Die Chlorogensäure ist, wie damals bereits betont, eine ziemlich starke, zweibasische Säure, deren Stärke aus der Bestimmung der Dissociationskonstante hervorgeht, welche nach der von SALM ²⁾

¹⁾ Bulletin No. XIV.

²⁾ Z. f. physik. Ch. Bd. 57. S. 471.

angegebenen Methode mit Hilfe von Indikatoren erfolgte. Es kam in diesem Falle Methylviolett zur Anwendung und fand ich dabei für $k \ 2.2 \times 10^{-3}$ ($t=27^\circ$).

Die Säure ist somit beträchtlich stärker wie die Essigsäure und lässt sich dementsprechend das chlorogensaure Kalicoffein in der Weise aus der freien Chlorogensäure darstellen, dass man zu einer heissen alkoholischen Lösung von Chlorogensäure essigsaures Kalium (2 Mol.) und Coffein (2 Mol.) beide gleichfalls in Alkohol gelöst, hinzufügt. Beim Erkalten krystallisiert dann das chlorogensaure Kalicoffein in prismatischen Nadelchen oder in Blättchen aus.

Bereits in einer vorigen Abhandlung ¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass das Coffein sich aus einer Lösung des chlorogensauren Kalicoffeins viel schwerer mit Chloroform ausschütteln lässt wie aus einer rein wässrigen Lösung. Dieses Verhalten weist auf eine chemische Bindung zwischen chlorogensaurem Kalium und Coffein hin; es liegt deshalb auf der Hand das chlorogensaure Kalicoffein als eine salzartige Verbindung aufzufassen, die in der wässrigen Lösung zu einem gewissen Betrag, von der Verdünnung abhängig, in seine Komponenten hydrolysiert ist. Wird nun die Lösung mit Chloroform geschüttelt, so wird das freie Coffein teilweise ausgeschüttelt; die Konzentration des freien Coffeins in der wässrigen Lösung nimmt ab und infolgedessen tritt eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf Kosten des nicht hydrolysierten Anteils des chlorogensauren Kalicoffeins in der Lösung ein. So gelingt es erst durch mehrfaches Ausschütteln mit neuen Mengen Chloroform, das gesammte Coffein zu entfernen. Derselbe Vorgang vollzieht sich bei der Extraktion von feuchtem Kaffee mit Chloroform. -

Lendrich und *Nottbohm* ²⁾, die ein von mir angegebenes Verfahren ³⁾ zur quantitativen Bestimmung des Coffeins in rohem Kaffee weiter ausgearbeitet und vervollkommen haben, meinen in der betreffenden Abhandlung durch ihre Versuche „gezeigt zu haben, dass für die Aufnahmefähigkeit des im trockenen bzw. feuchten Kaffee enthaltenen Coffeins gegenüber organische Lösungsmittel die Annahme der Bindung desselben an chlorogensaures

1). Bulletin XIV. S. 16; Ann. d. Ch. Bd. 358 S. 339.

2). Z. f. Unters. d. Nahr. und Genusssm. Bd. 17. S. 241.

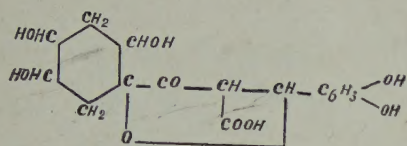
3). Bulletin XIV. S. 16; Ann. d. Ch. Bd. 358. S. 339.

Kali nicht unbedingt erforderlich erscheint". Die Versuche, welche dies beweisen sollen, sind folgende.

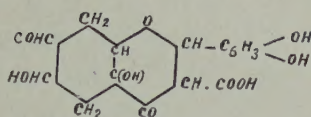
„Um zu entscheiden, ob dieses Verhalten des Coffeins im Kaffee notwendig durch seine Bindung an chlorogensaures Kalium zu erklären ist, oder ob reines Coffein an sich schon ein ähnliches Verhalten gegen organische Lösungsmittel zeigt, stellten wir folgende Versuche an: Je 20 g eines nach unserem Verfahren von Coffein befreiten rohen Santos und eines gerösteten abessinischen Mokka wurden nach Entfernung des Extraktionsmittels mit 20 ccm einer Coffeinelösung von 0.238 bzw. 0.552 g Coffein durchtränkt, unter gutem Durchmischen zunächst auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und dann weitere drei Stunden im Wassertrockenschranke getrocknet. Nach dem Einfüllen des trockenen Kaffees in die Extraktionshülsen wurden diese nochmals getrocknet und hierauf mit wasserfreiem Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff viermal je drei Stunden extrahiert. Während der Extraktion und des Wechselns der Vorlagen wurde der Zutritt von Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen. Nach Beendigung der zwölfstündigen Extraktion wurde der Inhalt der Hülsen vom Lösungsmittel befreit, mit je 10 ccm Wasser durchfeuchtet und nach zwei- bzw. einstündiger Weichdauer wiederum drei Stunden extrahiert“.

Das Ergebnis dieser Versuche war, dass mit allen drei Lösungsmitteln durch zwölfstündige Extraktion nur Spuren von Coffein erhalten wurden; erst nach dem Durchfeuchten des Kaffees wurde das zugesetzte Coffein quantitativ wiedergewonnen. Somit verhält sich, wie nicht anders erwartet werden konnte, dieser präparierte Kaffee vollkommen wie der natürliche Kaffee. Die Verfasser scheinen dabei übersehen zu haben, dass bei der Extraktion des feuchten Kaffees mit Chloroform das chlorogensaure Kali im Kaffee verbleibt. Wenn man also später wieder Coffein hinzusetzt, so verbindet sich dieses wieder mit dem chlorogensauren Kalium zu chlorogensaurem Kalicoffein und ist somit der Zustand, wie er zuvor war, wieder hergestellt. Die Versuche der Verfasser beweisen somit absolut nichts und wird hierdurch das Vorhandensein einer Bindung des Coffeins mit chlorogensaurem Kalium, wie sie von mir beobachtet wurde, nicht widerlegt.

Wie früher bereits dargelegt wurde, konnte etwa zwei Drittel des Coffeins aus Liberiakaffee in Form des krystallisierten chloro-



I



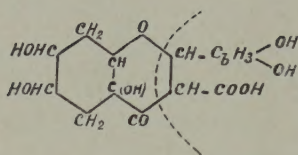
II

Früher habe ich dabei nur die Formel I in Betracht gezogen mit der Abänderung, dass die CO-Gruppe eliminiert und an deren Stelle eine Sauerstoffbrücke trat. Ich meinte dadurch eine bessere Erklärung für die Beobachtung zu geben, dass die Pentacetylhemichlorogensäure nicht mit Ketonreagentien reagiert und auch mit Eisenchlorid keine Rotfärbung ergibt. Später bin ich von dieser Ansicht jedoch zurückgekommen, da sich herausgestellt hat, dass die Pentacetylhemichlorogensäure in alkoholischer Lösung mit einer stärkeren Eisenchloridlösung allerdings eine schwache, jedoch bei einer Vergleichsprobe mit reinem Alkohol dennoch sehr deutliche Rotfärbung gibt. Es ist demnach in der Hemichlorogensäure doch die Carbonylgruppe anzunehmen. Die Indifferenz dieser Säure gegen Ketonreagentien muss dann auf eine sterische Hinderung zurückgeführt werden, wie dies auch in andern Fällen beobachtet ist.

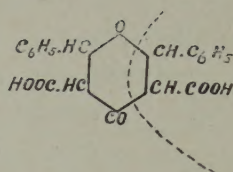
Die Frage bleibt nun offen, welche von den beiden oben angeführten möglichen Formeln für die Hemichlorogensäure zutrifft. Dabei ist die Formel II, wodurch die Hemichlorogensäure sich als ein Derivat des Tetrahydropyrans charakterisiert, am wahrscheinlichsten. Es sind doch Pyronderivate bereits in grosser Zahl im Pflanzenreiche aufgefunden worden; ich verweise nur auf die Chelidonsäure, die Mekonsäure und die Gruppe der Pyronfarbstoffe, deren Konstitution durch die schönen Untersuchungen von *Kostanecki* und andern Forschern aufgeklärt wurde.

Zur Begründung dieser Ansicht möchte ich hier an allererster Stelle auf die vollkommen analoge Spaltung hinweisen, welcher die Hemichlorogensäure (III) und die Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure (IV) bei der Einwirkung von Kalilauge unterliegen. In jenem Falle entstehen dabei bekanntlich Chinasäure und Kaffeesäure, während *PETRENKO* ¹⁾ unter den selben Bedingungen den Zerfall der Diphenyltetrahydropyrondicarbonsäure in Benzalmalonsäure und Zimmtsäure beobachtete:

1) *PETRENKO-KRITSCHENKO* und *DEMENTEYEFF*. Ber. 41. S. 1696.



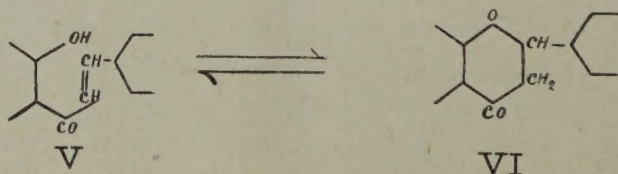
III



IV

Die Analogie erstreckt sich auch auf das Verhalten gegen Hydroxylamin. Es gelang PETRENKO ¹⁾ nicht den Diphenyltetrahydropyridincarbonsäureaethylester in ein Oxim überzuführen; die Ursache dieser Erscheinung fand er in den störenden Einfluss der Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls. Vollkommen dasselbe trifft, wie aus obigen Formeln ersichtlich, für die Hemichlorogensäure zu. Das Pentacetylderivat gibt weder Hydrazon noch Semicarbazon und konnte, wie ich später Gelegenheit hatte zu beobachten, die Substanz auch mit Hydroxylamin nicht in Reaktion versetzt werden.

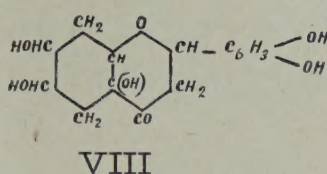
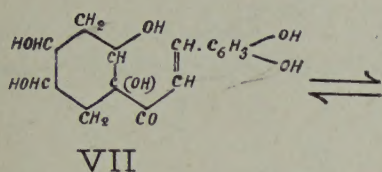
Weiter ist hier noch auf eine Analogie mit den Flavanonen aufmerksam zu machen. Wie von KOSTANECKI ²⁾ und seinen Schülern gezeigt wurde, wandeln sich die Chalkone (V) durch Kochen mit verdünnten Säuren teilweise in Flavanone (VI) um. Es hat den Anschein, dass wir es hier mit einer umkehrbaren Reaktion zu tun haben, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



Wie im experimentellen Teil des näheren auseinandergesetzt wird, liegen unzweifelhafte Andeutungen für einen ähnlichen Isomerisationsvorgang bei einem aus der Hemichlorogensäure unter Kohlensäureabspaltung entstehenden Derivate vor, welche ich auf Grund dieser Analogie geneigt bin wie folgt zu deuten:

1) Ber. 32. S. 1748.

2) KOSTANECKI, LAMPE und TAMBOR. Ber. 37. S. 787.

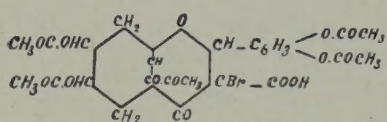


Ich glaube durch die obigen Betrachtungen die von mir befürwortete Formel (II) schon recht wahrscheinlich gemacht zu haben. Es erübrigt jedoch noch den endgültigen Beweis zu erbringen. Erwägen wir dazu, welcher Weg zu diesem Zweck zu befolgen wäre, so fällt bei Betrachtung der Hemichlorogensäureformel (II) zunächst auf, dass sich in der hydrierten Benzolkern drei OH-Gruppen vorfinden. Wenn es nun gelingen würde diese als Wasser abzuspalten unter gleichzeitiger Eliminierung der Carboxylgruppe, so würde dabei als Reaktionsprodukt das 3.4. Dioxyflavanon entstehen, dessen Methylaether bereits von KOSTANECKI ¹⁾ und seinen Mitarbeitern synthetisch erhalten wurde.

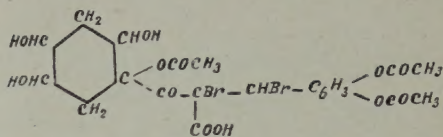
Die verschiedenen mit der Chlorogensäure bzw. mit der Pentacetylhemichlorogensäure vorgenommenen Versuche, dessen Resultate im experimentellen Teil beschrieben worden sind, hatten als letztes Ziel obige Umsetzung zu bewirken. Leider ist es mir nicht geglückt auf einer der erprobten Weisen die Reaktion in der erwünschten Richtung vor sich gehen zu lassen. Die Ursache dieses Misserfolgs meine ich in dem leichten Aufsprengen des hydrierten Pyronkernes gefunden zu haben, wie dies bei der Bromierung der Pentacetylhemichlorogensäure deutlich zu Tage tritt.

Wenn man nämlich die Pentacetylhemichlorogensäure in Chloroformlösung mit der molekularen Menge Brom versetzt und, für kurze Zeit den directen Sonnenstrahlen aussetzt, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms einen weissen, krystallinischen Rückstand ohne dass sich Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar macht. Die Formel (II) der Hemichlorogensäure lässt erwarten, dass hierbei zunächst der α -Wasserstoff durch Brom ersetzt wird (IX); der dabei entstehende Bromwasserstoff wird jedoch sogleich unter Sprengung der hydrierten Pyronkette addiert (X):

1) BERSTEIN, FRASCHINA und KOSTANECKI. Ber. 38. S. 2179.



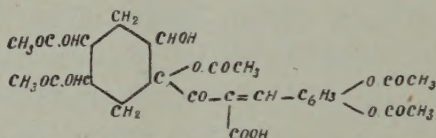
IX



X

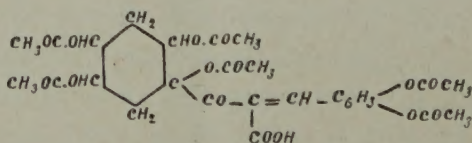
Dem hierbei entstehenden Bromderivat kann nur die Formel (X) zukommen. Es liegt darin somit das Pentacetyl- α -chinoyl-kaffeesäuredibromid vor. Dieser Struktur entsprechend, spaltet sich die Substanz durch Kalilauge in Chinasäure, Essigsäure und Protocatechusäure und findet man deshalb bei einer Acetylbestimmung anstatt fünf Acetylgruppen deren sechs.

Mit Jodkalium lässt sich das Brom aus diesem Körper unter Bildung der Pentacetyl- α -chinoylkaffeesäure (XI) quantitativ abspalten;



XI

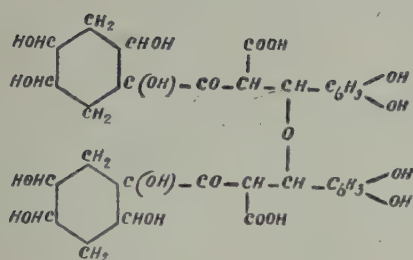
diese krystallisiert in kleinen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 184 — 186°. Dass die Reaktion tatsächlich in dieser Richtung verläuft, geht aus den Ergebnissen der Acetylierung hervor, wobei eine weitere Acetylgruppe eingeführt werden konnte, wie obenstehende Formel es verlangt. Die dabei entstehende Hexacetyl- α -chinoylkaffeesäure (XII):



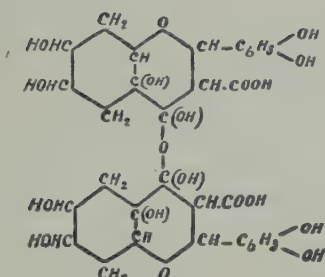
XII

krystallisiert in weissen, zentrisch gruppierten Nadelchen, welche bei 184° schmelzen.

Es ist jetzt noch festzustellen, welche von beiden untenstehenden Formeln der Chlorogensäure beizulegen ist:

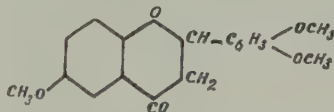
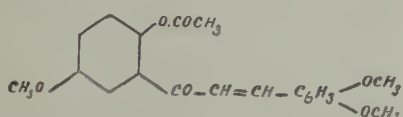


XIII



XIV

Von diesen beiden Formeln kommt die unter XIII genannte mit Ausnahme der Carbonylgruppe, mit der früher aufgestellten überein. Bei Annahme dieser Konfiguration hat man bei der Acetylierung der Chlorogensäure nur die Hexacetyl- α -chinoylkaffeinsäure zu erwarten. Eine teilweise Umwandlung in die Pentacetylhemichlorogensäure, analog den Ergebnissen von BONIFAZI, KOSTANECKI und TAMBOR ¹⁾ bei der Acetylierung des 2'-Oxy-5'.2.4. trimethoxychalkons, wobei folgende Reaktionsprodukte entstehen,



ist deshalb nicht anzunehmen, da, wie oben erörtert, bei der Acetylierung von Pentacetyl- α -chinoylkaffeinsäure nur die Hexacetyl- α -chinoylkaffeinsäure entsteht.

Wo die Formel XIII nach obigen Darlegungen somit den leichten Uebergang der Chlorogensäure bei der Acetylierung in die Pentacetylhemichlorogensäure nicht erklärt, bleibt für diese Säure nur noch die Formel XIV übrig.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Säurespaltung der Chlorogensäure.

Von verdünnten Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure und Oxalsäure, im Allgemeinen von Säuren stärker als sie selbst, wird die Chlorogensäure grösstenteils unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Gegen schwache Säuren wie Essigsäure und, auch gegen Weinsäure, ist sie beständig. Das andere dabei entstehende Spal-

1) Ber. 39. S. 88.

tungsprodukt hat wahrscheinlich die Formel VIII. Die leichte Oxydationsfähigkeit dieses Körpers, welche auch der Grund sein dürfte, dass dessen Isolierung nicht gelang, bedingt eine sehr schöne Farbreaktion mit verdünnter Eisenchloridlösung. Kocht man nämlich die Chlorogensäure während einer Stunde mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. konzentrierter Säure mit 4 Vol. Wasser), schüttelt sodann die Reaktionsflüssigkeit mit Aether aus und wäscht diesen nacheinander mit verdünnter Bikarbonatlösung und mit Wasser, so färbt sich diese ätherische Lösung beim Schütteln mit verdünnter Eisenchloridlösung (etwa 4 ccm Wasser mit einem Tropfen einer 5% - igen Eisenchloridlösung) blassgelb, während die wässrige Schicht nach kurzer Zeit eine kräftig violette Farbe annimmt. Diese Farbe ist nicht sehr beständig und verblasst allmählich. Die Reaktion ist so empfindlich, dass sie selbst noch den Nachweis von 2 mg Chlorogensäure gestattet. Ueberhaupt ist es für das Gelingen der Reaktion unbedingt erforderlich, dass die ätherische Lösung nicht zu konzentriert ist. Die Reaktion kommt nicht nur der Chlorogensäure, sondern auch deren nächsten Verwandten, der Hemichlorogensäure und der α -Chinoylkafeesäure zu. Mit ihrer Hilfe habe ich die Verbreitung der Chlorogensäure 1) in der Natur studiert und ist mir die Isolierung dieser Säure aus einigen Pflanzen, worin sie nach meiner Reaktion zu urteilen vorhanden war, auch gelungen. So konnte ich sie in krystallisiertem Zustande aus Kaffeeblättern, aus den Samen von *Kopsia flavida*, von *Helianthus annuus* 2) und von *Strychnos Nux vomica* 3) gewinnen.

Es sei noch bemerkt, dass die Chlorogensäure beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure einen blauvioletten Farbstoff absetzt. Die Reaktionsflüssigkeit, in obiger Weise behandelt, zeigt die Reaktion mit Eisenchlorid nicht mehr. Anscheinend tritt unter diesen Umständen, wahrscheinlich unter Kondensation, eine tiefer gehende Umsetzung ein.

1) Arch. d. Pharm. Bd. 247. S. 184

2) Arch. d. Pharm. Bd. 247. S. 436

3) Arch. d. Pharm. Bd. 247. S. 197

Die Alkalisplaltung der Chlorogensäure.

Obwohl sich die Chlorogensäure beim Kochen mit Alkalien hauptsächlich in China- und Kaffeesäure spaltet, so war theoretisch doch zu erwarten, das dabei auch die Säurespaltung zu einem kleinen Teil eintreten würde. Dies hat sich experimentell auch bestätigt.

Kocht man nämlich die Chlorogensäure mit verdünnter Kalilauge, säuert sodann mit Phosphorsäure an und kocht von neuem auf, so lässt sich aus dieser Reaktionsflüssigkeit mittels Aether die sich mit Eisenchlorid violett färbende Substanz ausschütteln. Wird jedoch das nachherige Kochen mit Phosphorsäure unterlassen und nur in der Kälte damit angesäuert, so gelingt es nicht die Farbreaktion zu erhalten. Für die Deutung dieser Verhältnisse verweise ich auf S. 6.

Erhitzung der Chlorogensäure in wässriger Lösung.

Um die Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur zu studieren, wurde 1 g Chlorogensäure in wässriger Lösung während 2 Stunden im Rohr auf 220—230° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich ein kräftiger Druck; der Rohrinhalt bestand aus einer teerartigen Masse, die nicht zur Untersuchung ermutigte, und einer überstehenden gelben Lösung mit blauer Fluorescenz und saurer Reaktion. Diese Lösung wurde der Destillation unterworfen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und beim Verdunsten desselben eine kleine Menge einer kräftig nach Phenol riechenden Flüssigkeit erhalten, welche die für diese Substanz charakteristischen Reaktionen gab.

Es darf hiernach wohl angenommen werden, dass die Chlorogensäure sich unter diesen Umständen, jedenfalls teilweise in Chinasäure und Kaffeesäure spaltet. Bei der hohen Reaktionstemperatur spaltet die Kaffeesäure zunächst Kohlensäure ab und polymerisiert sich sodann zu harzartigen Produkten, welche für weitere Untersuchung nicht in Betracht kommen, während die Chinasäure unter Wasserverlust in p-Oxybenzoesäure übergeht, welche gleichfalls Kohlensäure verliert und dabei Phenol entstehen lässt.

Erhitzung der Chlorogensäure bezw. der Pentacetylhemichlorogensäure im Vakuum.

Es wurde versucht durch Erhitzen der Chlorogensäure bezw. der Pentacetylhemichlorogensäure im Vakuum eine Umwandlung in 3'.4'. Dioxyflavanon zu bewirken.

Zu diesem Zweck wurde die Chlorogensäure während einer halben Stunde und länger auf 240—250° erhitzt. Dabei trat ein salmiakähnliches, der Hauptsache nach aus Chinid bestehendes Sublimat auf; die Substanz selbst färbte sich inzwischen mehr oder weniger braun. Sodann wurde die Reaktionsmasse mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigsaurem Natrium acetyliert, jedoch gelang es nicht das erwünschte Reaktionsprodukt zu erhalten.

Mit der Pentacetylhemichlorogensäure gestalteten sich die Resultate nicht günstiger; die Essigsäure spaltet sich unter den angewandten Bedingungen nur sehr unvollständig ab unter Bildung einer zähen, in Alkohol unlöslichen Masse, woraus das erwünschte Reaktionsprodukt gleichfalls nicht erhalten werden konnte.

Erhitzung von Chlorogensäure mit Jodwasserstoffsäure.

Auch durch Kochen der Chlorogensäure mit starker Jodwasserstoffsäure konnte das Ziel, die Bildung von 3'.4'. Dioxyflavanon, nicht erreicht werden. Nach zweistündigem Kochen in Bisulfidlösung eingegossen, kam nur eine kleine Menge eines fast schwarzen, harzartigen Niederschlages zur Abscheidung. Dieser wurde acetyliert, ohne dass es gelang daraus das erwünschte Acetylderivat zu gewinnen.

Aus der Lösung liess sich durch Schütteln mit Aether Benzoesäure isolieren, die nach der Sublimation bei 121° schmolz.

Acetylierung der Chlorogensäure.

(GRIEBEL ¹⁾ hat seinerzeit angegeben, dass seine Kaffeegeerbssäure beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat Kohlensäure abspaltet. Es war daher von Interesse

1) GRIEBEL Ueber den Kaffeegeerbstoff. Inaug. diss. München.

das Verhalten der reinen Chlorogensäure auch in dieser Hinsicht zu prüfen, weil sich dabei vielleicht ein Weg eröffnen würde, um zum Acetylderivat der Substanz VIII zu gelangen.

Zunächst wurde gefunden, dass die Chlorogensäure sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein acetylieren lässt, ohne dass eine Abspaltung von Kohlensäure zu befürchten war. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser geschüttelt; nach 24-stündigem Stehenlassen hat sich sodann das Acetylderivat krystallinisch abgeschieden. Es wird in derselben Weise gereinigt wie früher angegeben wurde.

Wird jedoch 2 g Chlorogensäure mit der 6-fachen Menge Anhydrid und 3 g entwässertem essigsäurem Natrium gekocht, so entwickelt sich Kohlensäure. Nach 6-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet und wird in heissem Wasser gelöst. Man filtriert von ein wenig harziger Schmiere ab, lässt über Nacht stehen, worach sich 2 g eines in weissen Nadelchen krystallisierten Reaktionsproduktes abgeschieden haben. Die aus 80%-igem Alkohol umgelöste Substanz krystallisiert in schönen weissen Nadelchen, die bei 182—183° schmelzen und sehr leicht in Aceton, Chloroform und Essigäther löslich sind. Sie lösen sich gleichfalls in heissem Aether und Benzol, sehr schwer dagegen in Tetrachlorkohlenstoff. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer.

Das hier ein neuer Körper vorliegt, geht schon daraus hervor, dass die Pentacetylhemichlorogensäure in einer Natriumacetatlösung löslich ist und somit unter diesen Umständen nicht unverändert zur Abscheidung gelangen kann.

Die Analyse gab folgende Daten:

- I. 105.4 mg. gaben 211.5 mg. CO₂ und 51.7 mg. H₂O
 II. 102.0 " " 205.1 " " " 49.1 " "
 III. 118.9 " " 241.4 " " " 58.1 " "
 IV. 125.7 " " 252.0 " " " 56.9 " "
 V. 138.8 mg. gaben bei einer Acetylbestimmung durch Verseifen mit Kalilauge und nachherige Destillation mit Phosphorsäure ein Destillat, das 13.5 ccm zehntel normal Lauge verbrauchte.

Gefunden:

	I	II	III	IV	V
C.	54.71%	54.84%	55.35%	54.68%	
H.	5.45%	5.35%	5.43%	5.03%	
Acetyl					41.9%

Berechnet :

f. $C_{15}H_{13}O_7(C_2H_3O)_5$	f. $C_{15}H_{13}O_7(C_2H_3O)_5 \cdot 2C_{15}H_{20}O_{10} \cdot 2C_{13}H_{20}O_6$
C. 57.70%	C. 54.98%
H. 5.38%	H. 5.20%
Acetyl . 41.3%	Acetyl 41.4%

Der bei der Acetylbestimmung zurückbleibende Kolbeninhalt wurde für das Anstellen meiner Reaktion mit Eisenchlorid verwendet. Diese fiel positiv aus und konnte hierbei dasselbe wie bei der Alkalispaltung der Chlorogensäure beobachtet werden. Wenn nämlich die mit Alkali gekochte Flüssigkeit abgekühlt und dann in der Kälte mit Phosphorsäure versetzt wird, so kann man mit Aether keine Substanz ausschütteln, welche die Eisenchloridreaktion gibt. Diese entsteht vielmehr erst beim nachherigen Kochen mit Phosphorsäure und muss ihre Bildung auf eine Isomerisation, im Sinne der auf S.7 angeführten Gleichungen, zurückgeführt werden.

Aus obigen Daten ist ersichtlich, dass diese gar nicht in Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der erwünschten Verbindung stehen. Da der Schmelzpunkt ziemlich scharf war, so machte die Deutung dieser Ergebnisse zunächst einige Schwierigkeit und gelang dessen Interpretierung erst, als ich von der Erwägung ausging, dass auch unter diesen Bedingungen die Alkali- und die Säurespaltung nebeneinander verlaufen könnten. Tatsächlich ist die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Werten und denen einer molekularen Verbindung von 1 Mol. der gesuchten Verbindung mit 2 Mol. Tetracetylchinasäure und 2 Mol. Diacetylkaffeensäure recht befriedigend. Ueberdies konnte in Einklang mit dieser Auffassung gezeigt werden, dass die Substanz beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Benzoesäure gibt, während sich bei der Alkalispaltung Kaffeensäure bildet.

Weil es nicht gelang die Komponenten durch Lösungsmittel zu trennen, so wurde von einer weiteren Untersuchung in dieser Richtung Abstand genommen. Nur wurde noch konstatiert, dass die Substanz beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung die Acetylgruppen nur teilweise abspaltet, indem die alkoholischen Hydroxylgruppen nicht verseift werden.

Es war demnach wahrscheinlich, dass ich früher eine falsche Angabe bezüglich des hemichlorogensauren Anilins gemacht habe. Eine Acetylbestimmung in dem fraglichen Körper hat dies auch

bestätigt und ist deshalb die frühere Angabe dahin zu berichtigen, dass in dem hemichlorogensauren Anilin ¹⁾ ein Gemisch von Tri- und Tetracetylhemichlorogensaurem Anilin vorgelegen hat.

Pentacetyl- α -chinoylkaffeesäuredibromid
(Formel X).

Wird 2 g Pentacetylhemichlorogensäure in Chloroformlösung mit 600 mg (1 Mol) Brom versetzt für kurze Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt, so entfärbt sich die Lösung bald. Beim freiwilligen Verdunsten des Chloroforms wird ein krystallinischer Rückstand erhalten, der nicht nach Bromwasserstoffsäure riecht. Die Substanz bildet aus verdünntem Alkohol krystallisiert weisse Nadelchen, welche sauer reagieren, bei 214–215° schmelzen und sich sehr schwer in kochendem Benzol lösen.

Bei einer Brombestimmung ²⁾ durch Erhitzen mit Soda in einem einseitig zugeschmolzenem Rohre wurde folgendes Resultat erhaltenen:

149.5 mg gaben 77.2 mg AgBr.

Gef.: Ber. f. obige Formel:

Br. 21.98% 22.10%

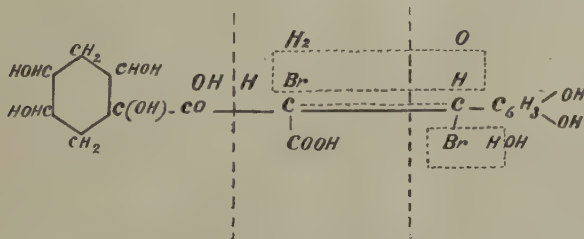
Eine Acetylbestimmung gab folgenden Wert:

157.5 mg mit Kalilauge verseift und dann mit Phosphorsäure destilliert, gab ein Destillat, dass 13.0 ccm zehntel normal Lauge verbrauchte.

Gef.: Ber. f. obige Formel:

Acetyl 35.49% 6 Acetyl 35.64%

Anstatt 5 Acetylgruppen werden somit bei der Analyse deren 6 gefunden. Dementsprechend lässt obige Formel bei der Einwirkung von Kalilauge eine Spaltung in:



Chinasäure, Essigsäure und Protokatechusäure

erwarten.

1). Bulletin XIV. S. 47.

2). Ber. 33 Bd. S. 1163 (Anm.)

Pentacetyl- α -chinoylkafeesäure.
(Formel XI).

Aus dem Dibromderivat lässt sich das Brom mittels Jodkalium quantitativ abspalten: dazu wird wie folgt verfahren.

1 $\frac{1}{2}$ g der Substanz werden in alkoholischer Lösung mit 1 $\frac{1}{2}$ g Jodkalium zusammengebracht und im Wasserbade während einer Stunde gelinde erwärmt. Aus der durch Jod braungefärbten, alkoholischen Lösung wird das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt, abgesogen und mit Wasser gewaschen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in kleinen weissen Nadelchen, die bei 184—186° schmelzen. Die Krystallisationsfähigkeit ist nicht so gross wie die der Pentacetylhemichlorogensäure.

Eine Acetylbestimmung in der bekannten Weise gab folgenden Wert:

131.4 mg gaben ein Destillat, das 11.5 ccm zehntel normal Lauge verbrauchte.

Gefunden:	Ber. f. obige Formel:
Acetyl. . . . 37.7%	Acetyl. . . . 38.1%

Die Pentacetyl- α -chinoylkafeesäure gibt nach dem Kochen mit Salzsäure die von mir beschriebene Eisenchloridreaktion.

Hexacetyl- α -chinoylkafeesäure.
(Formel XII)

Die Pentacetyl- α -chinoylkafeesäure lässt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid weiter acetylieren. Das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, zentrisch gruppierte weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 184°. Diese lösen sich sehr leicht in Essigäther, Chloroform und Aceton, schwerer in Aether; auch sind sie in kochendem Benzol löslich, sehr schwer jedoch in Tetrachlorkohlenstoff.

Bei der Analyse wurden folgenden Zahlen erhalten:

111.6 mg gaben 225.2 mg CO₂ und 52.9 mg H₂O

116.0 gaben bei einer Acetylbestimmung ein Destillat, das 11.5 ccm zehntel normal Lauge verbrauchte.

Gefunden:	Berechnet f. obige Formel:
C. 55.04%	C. 55.45%
H. 5.27%	H. 4.93%
Acetyl 42.7%	Acetyl 42.6%

Ueber das Vorkommen von Citronensäure im Kaffee.

Bei einer orientierenden Untersuchung über die Säuren des Kaffees habe ich früher aus Liberiakaffee eine rein weisse Säure ¹⁾ vom Schmelzpunkt $147 - 148^\circ$ in geringer Menge isolieren können. Diese löste sich leicht in Wasser und gab mit Eisenchlorid Gelbfärbung, im Gegensatz zur Chlorogensäure, welche sich damit intensiv grün färbte. Die Natur dieser Säure wurde damals nicht näher festgestellt und habe ich erst in letzter Zeit die Untersuchung wieder aufgenommen und mir etwas mehr davon dargestellt. Dazu wurde in vollkommen derselben Weise wie früher verfahren:

Die wässrige Lösung eines Alkoholextraktes von Liberiakaffee wurde durch Fällen mit wenig Bleiacetat gereinigt und sodann vollständig mit Bleizuckerlösung gefällt. Der gelbe Niederschlag, welche der Hauptsache nach aus basisch chlorogensaurem Blei bestand, wurde in Wasser zerteilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat, längere Zeit im Wasserbade mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wurde durch mehrfaches Schütteln mit Chloroform von einer ziemlich beträchtlichen Menge Coffein befreit und nachher der fraktionierten Fällung mit Bleiessig unterworfen. Durch Zersetzen dieser Niederschläge mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen resultierten mehr oder weniger braun gefärbte Sirupe, welche teilweise Krystalle absetzten. Diese wurden zur Entfernung der Mutterlauge auf Thon ausgestrichen und blieben dann rein weiss zurück. Durch Krystallisation aus Wasser konnte der Schmelzpunkt bis auf 152° erhöht werden. Dies ist nahezu der Schmelzpunkt der reinen Citronensäure, welche in wasserfreiem Zustande am selben Thermometer bei 154° schmolz, während das Gemisch beider Substanzen den Schmelzpunkt $152 - 153^\circ$ zeigte. Zur weiteren Feststellung der Identität meiner Säure mit der Citronensäure wurde noch eine Elementaranalyse ausgeführt und das Aequivalentgewicht durch Titrieren mit zehntel normal Kalilauge bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche war folgendes.

189.1 mg bei 100° getrockneter Säure gaben 260.6 mg CO_2 und
69.5 mg H_2O

Gefunden:	Berechnet f $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$:
C 37.58%	C 37.50%

1). Bulletin XIV. S. 12.

H 4.09%

H 4.17%

Bei einer Titration verbrauchten 258.7 mg 40.1 ccm zehntel normal Lauge.

Gefunden:

Berechnet f $C_6H_8O_7$:

Aeq. Gew 194.

Mol. Gew 192.

Uebrigens verhielt sich die Säure gegen Reagentien ganz wie Citronensäure: sie reduzierte ammoniakalische Silberlösung, wurde durch Chlorecalcium und Ammoniak erst beim Kochen gefällt und gab mit Bleiacetat ein sehr schwer lösliches, weisses Bleisalz.

Als ich durch die obigen Versuche die Identität meiner Säure mit der Citronensäure bereits endgültig festgestellt hatte, begegnete ich in die „Pflanzenstoffe“ von Husemann-Hilger der Angabe, dass in den Kaffeebohnen Citronensäure vorkommt. Auf welcher Weise dies bewiesen ist, kann ich nicht sagen, da mir die Originalliteratur unbekannt ist; vielleicht rührt die Angabe noch von *Scheele* her. Nirgendwo anders, auch nicht im „Beilstein“ ist das Vorhandensein der Citronensäure im Kaffee erwähnt worden.

Ferner wurde gefunden, dass die Citronensäure aus den mittels 65%-igen Alkohol erhaltenen Kaffeeextrakten durch Zusatz von starkem Alkohol gefällt wird.

Wenn man ein Kaffeeextrakt mit vielem 95%-igen Alkohol vermischt, so scheidet sich ein sirupförmiger, brauner Niederschlag ab; dieser wurde in verdünntem Alkohol gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Der aus der wässriger Lösung dieses Niederschlages mit Bleiacetat zuerst abgeschiedene grauweisse Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene Lösung eingedunstet. Dabei resultierte ein Sirup, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte; dieser wurde daher zur Reinigung in Alkohol unter Zusatz von vielem Essigäther gelöst, wodurch sich eine beträchtliche Menge einer braunen, amorphen Masse abschied. Beim Verdunsten dieser Lösung wurde sodann ein nur wenig braun gefärbter Sirup erhalten, der nach einiger Zeit Krystalle absetzte, welche sich in ihrem Schmelzpunkte und in sonstigen Eigenschaften als Citronensäure charakterisierten.

Es ist nach diesen Ergebnissen wohl anzunehmen, dass die Citronensäure sich an Magnesia und Kalk gebunden in den Kaffeebohnen vorfindet.

Ueber das Trigonellin.

Bei der Aufarbeitung der Sirupe, woraus das chlorogensaure Kalicoffein grösstenteils auskrystallisiert war und die ferner für die Darstellung meiner Coffalsäure gedient hatten, wurde danach gestrebt eine Methode ausfindig zu machen, welche es gestatten würde auch die Reste der Coffalsäure aus diesen Mutterlaugen zu gewinnen. Dazu war es erstens nötig in alkoholischer Lösung zu arbeiten und zweitens sollte dabei alkalische oder saure Reaction thunlichst vermieden werden, weil, wie schon früher hervorgehoben, die Coffalsäure durch Säuren wie durch Alkalien unter Abspaltung von Isovaleriansäure zerlegt wird. Bei den verschiedenen Versuchen, welche zu diesem Zweck angestellt wurden, stellte sich heraus, dass sich die Chlorogensäure aus den etwa 50% - igen alkoholischen Mutterlaugen durch Schütteln mit frisch gefälltem Bleihydroxyd entfernen liess. Das hierbei angewandte Bleihydroxyd war erhalten durch Fällen einer Bleinitratlösung mit überschüssigem Ammoniak und enthielt eine beträchtliche Menge basisches Bleinitrat. Jedoch wurde bei diesem Verfahren die Coffalsäure vom basisch chlorogensauren Blei grösstenteils mit niedergerissen, sodass die Gewinnung dieser Säure aus den Filtraten höchstens nur spurenweise gelang.

Diese Filtrate wurden ferner auf stickstoffhaltige Körper verarbeitet. Zu diesem Zweck wurden zunächst Spuren gelösten Bleis mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Flüssigkeiten zur Entfernung des Weingeistes im Wasserbade eingedunstet. Der mit Wasser verdünnte Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das Coffein durch mehrfaches Schütteln mit Chloroform entfernt. Mit Jodwismuthjodkaliumlösung versetzt, entstand in dieser Lösung ein ziegelroter Niederschlag; dieser wurde auf einem Filter an der Saugpumpe gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser aufgeschwemmt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde im Wasserbade zunächst etwas konzentriert und dann das darin enthaltene jodwasserstoffsäure Alkaloidsalz durch Schütteln mit Chlorsilber in das salzsaure Salz übergeführt. Dieses krystallisierte beim Verdunsten der Lösung in luftbeständigen Nadeln, die sauer reagierten und sich in Alkohol nicht lösten. Das Hydrochlorid lieferte durch Zerlegen mit Silberoxyd die freie

Basis. Diese wurde aus der alkoholischen Lösung mittels Aether in hübschen, weissen Nadelchen gefällt, welche bei mässig schnellem Erhitzen gegen 150° schmolzen und sich in Wasser mit neutraler Reaktion leicht lösten.

Beim Erhitzen mit metallischem Natrium entwickelte das Hydrochlorid den Geruch von Pyridin; die Schmelze gab in bekannter Weise die Berlinerblaureaktion.

Das Platindoppelsalz war in Wasser leicht löslich; dagegen konnte aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorides mit Goldchlorid ein Goldsalz gefällt werden, das, aus Wasser umkrystallisiert, citronengelbe Krystallaggregate vom Schmelzpunkt $248-249^{\circ}$ bildete. Die bei 100° getrocknete Verbindung kam zur Analyse und gab folgende Daten:

101.2 mg gaben 100.0 mg CO_2 , 37.3 mg H_2O und 33.4 mg Au, woraus die folgenden Zahlen berechnet werden:

C . . . 26.96%, H . . . 3.00%, Au . . . 32.98%.

Diese nur mit einer kleinen Menge Substanz erhaltenen Resultate gestatteten ohne weiteres nicht ein Urteil über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung abzugeben. Nun ist jedoch kürzlich von *Karl Polstorff* ¹⁾ aus dem arabischen Kaffee eine stickstoffhaltige Substanz isoliert worden, welche er mit dem von *Jahns* aus den Bockshornsamen erhaltenen Trigonellin hat identifizieren können.

Zu deren Darstellung extrahierte er aus rohen Kaffeebohnen das Fett mittels Aether, zerkleinerte zu grobem Pulver und liess darauf längere Zeit verdünnte Schwefelsäure einwirken. Der klaren Lösung wurde das Coffein durch Schütteln mit Chloroform entzogen und das Alkaloid durch Zusatz von Jodwismuthjodkaliumlösung gefällt. In dieser Weise erhielt er aus $4\frac{1}{2}$ Kg arabischem Kaffee $10\frac{1}{2}$ g Trigonellin.

Die Identität der isolierten Substanz mit letzterem Körper wurde durch die Analyse der Gold- und Platinsalze erbracht und konnte ferner konstatiert werden, dass sie sich durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 250° in Nikotinsäure vom Schmelzpunkt $228-229^{\circ}$ umwandelte.

Es ist nach diesen Ergebnissen nicht zweifelhaft, dass im arabischen Kaffee Trigonellin vorkommt und lag somit die Vermutung auf der Hand, dass das von mir aus Liberiakaffee isolierte Alkaloid

1) Chem. Centralbl. 1909 Bd. 2. S. 2015.

gleichfalls Trigonellin sein würde, zumal die Abscheidung in beiden Fällen auf der nämlichen Weise erfolgte.

Tatsächlich stimmt der gefundene Schmelzpunkt des salzsauren Salzes ziemlich gut mit den Angaben von THOMS ¹⁾ und PICTET ²⁾ für das salzsaure Trigonellin überein, die dafür 260° bzw. 248° fanden. Auch reagiert die von mir abgeschiedene Basis neutral, krystallisiert in Nadelchen, welche gegen 150° schmelzen und gibt beim Erhitzen mit Natrium den Geruch von Pyridin zu erkennen, wie das alles auch für das Trigonellin zutrifft. Nur das Goldsalz weicht in seiner Zusammensetzung von den in der Literatur beschriebenen Goldsalzen ab.

JAHNS hat seinerzeit folgende Trigonellingoldsalze beschrieben: $(C_7H_7NO_2)_4 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$. Nadelchen, Schm. P. 186°.

$C_7H_7NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Glänzende Blättchen, Schm.P. 198°.

Jedoch gibt er weiter an ³⁾, dass noch ein drittes Goldsalz zu entstehen scheint, wenn das salzsaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird; wenigstens hatten die gewonnenen Krystalle ein anderes Aussehen und einen höheren Schmelzpunkt als die beiden vorigen Salze. Es scheint nun, dass ich zufälligerweise das hier von JAHNS angedeutete Goldsalz unter den Händen gehabt habe; jedenfalls stimmen die analytischen Daten leidlich gut auf ein Salz von der Zusammensetzung: $(C_7H_7NO_2)_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, wofür folgende Zahlen berechnet werden:

C 27. 36%, H 2. 44%, Au ... 32. 12%.

Nach obigen Auseinandersetzungen kann es somit als festgestellt betrachtet werden, dass Trigonellin auch im Liberiakaffee vorhanden ist.

Ferner findet man in der Literatur noch eine Angabe von PALADINO ⁴⁾, der aus Kaffeebohnen ein neues Alkaloid, das Koffearin, erhalten hat, das gleichfalls, nach vorhergegangener Entfernung des Coffeins, mit Jodwismuthjodkalium niedergeschlagen wurde. PALADINO findet für die Zusammensetzung seines Koffearins die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_4$, was wohl $C_7H_7NO_2$ sein dürfte. Ein genauer Vergleich mit dem Trigonellin ist bei der lückenhaften Beschreibung des Koffearins nicht möglich. Es findet sich eine

1) Ber. 31. S 274.

2) Ber. 30. S 2123.

3) Ber. 18. S. 2522.

4) Beilstein. Bd. 3. S. 888.

Differenz in Bezug auf die Zusammensetzung des salzsauren Salzes vor, welche von PALADINO zu $C_{14}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$ angegeben wird, während nach ihm die freie Basis schwach alkalisch reagieren soll. Doch scheint es mir nicht zu gewagt, angesichts der Darstellungsweise dieses Alkaloides und der Zusammensetzung ihres Platindoppelsalzes, das Koffearin von PALADINO als identisch mit dem Trigonellin zu betrachten.

Die Fermentation des Kaffees.

Bei der Verarbeitung der Kaffeebeeren zu Marktkaffee wird gewöhnlich das sogenannte west-indische Verfahren befolgt. Dies besteht darin, dass die geschälten Beeren einer Gärung unterworfen werden, deren wesentlicher Zweck die Entfernung des die Pergamentschale umgebenden schleimigen Gewebes ist. Dieser Garungsprozess war bisher nur wenig bekannt O. LOEW 1) gibt an, es setze zunächst alkoholische Gärung ein, welche bald von Essigsäuregärung begleitet sei. Das Resultat hiervon wäre nach ihm das Absterben sämtlicher Zellen der Schleimschicht, welche hierbei den Turgor einbüßen und den Zellsaft austreten lassen, wobei die Schicht zu dünnen, lockeren Häuten zusammenschrumpft, welche leicht gewegewaschen werden können.

Wenn dem so wäre, so würde man dasselbe Ergebnis bei aseptischer Behandlung mit verdünnter Essigsäure erwarten. Dies ist nun wie LOEW selber in einem andern Aufsatz 2) angibt nicht der Fall; es heisst darin:

„Neither the acetic acid nor the enzyme already present in the slime causes the separation of the slime layer, as tests have shown.”.

Ich kann diese Angabe bestätigen und mich deshalb obiger Erklärung dieses Forschers nicht anschliessen. Jedenfalls ist LOEW in letztgenannter Abhandlung von derselben Meinung; er sagt dort weiter:

„This leaves no other inference but that a peculiar enzyme dissolving the adhesive substance (a carbohydrate?) between the

1) Centr. bl. Bakt. 2-te Abteilung. Bd. 21 (1908) S. 533

2) The Phillipine Agric. Rev. 1908. p. 351.

slimy stratum was furnished by the bacterial growth, or, what is less probable, by the yeast cells”.

Diese letzte Folgerung ist nun allerdings nicht näher bewiesen und entspricht auch nicht, wie ich mich überzeugt habe, dem tatsächlichen Befund.

Bei meinen Untersuchungen in dieser Richtung habe ich gefunden, dass in den Haufen sehr bald eine Milchsäuregärung mit Temperaturerhöhung einsetzt. Ebenso wie bei der spontanen Säuerung der Milch entsteht hierbei die inaktive Milchsäure. Dass sich an dieser Gärung auch Milchsäurebakterien der Aerogenesgruppe beteiligen, geht daraus hervor, dass unter den Gärungsprodukten Bernsteinsäure, Essigsäure und Ameisensäure aufgefunden werden konnten. Nebenbei tritt überdies alkoholische Gärung ein und kann man weiter des öfteren Buttersäuregärung beobachten, welche sich bereits durch den Geruch kennbar macht.

Die Hauptsache unter diesen Vorgängen ist jedoch die Milchsäuregärung, weil es eben, wie ich gefunden habe, diese Säure ist, wodurch der Fruchtschleim aufquillt und teilweise verflüssigt wird. Diese Säure erreicht bei diesem Gärungsprozess eine Konzentration von höchstens etwa 0.5%. Wenn man nun die geschälten Kaffeebeeren, deren Pergamentschale noch von der Schleimschicht umgeben ist, mit einer 0.5% Milchsäurelösung unter Zusatz von etwas Chloroform, schüttelt oder damit stehen lässt, so quillt der Schleim innerhalb einiger Stunden beträchtlich auf und lässt sich dann sehr leicht von der Pergamentschale abwaschen, ganz in derselben Weise wie es bei dem Fermentationsprozess beobachtet wird. Bei Kontrollversuchen, wobei die geschälten Beeren unter aseptischen Bedingungen nur mit Wasser geschüttelt wurden, konnte dieses Aufquellen nicht beobachtet werden; der Fruchtschleim haftete in diesem Falle noch stark an der Pergamentschale an und konnte mit Wasser nicht entfernt werden.

Der Grund für die Erscheinung, dass der Fruchtschleim durch Schütteln mit verdünnter Milchsäurelösung entfernt wird, während das mit Essigsäure nicht der Fall ist, ist darin zu sehen, dass jene eine viel stärkere Säure wie diese ist. Dementsprechend konnte auch beobachtet werden, dass Schütteln mit verdünnter Salzsäure noch viel schneller zum Ziel führte.

Ueber die bei dem Gärungsvorgang entstehenden Säuren geben die folgenden Versuche Aufschluss:

5 kg Liberiakaffee wurden geschält und während 24 Stunden fermentiert. Der Fruchtschleim wurde dann mit Wasser abgewaschen, mit dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volum Alkohol versetzt und das Filtrat im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols eingedunstet. Die rückständige wässrige Lösung wurde mit Aether mehrfach ausgeschüttelt und der Aether abdestilliert. Es blieb hierbei ein saurer Sirup zurück, der, in einer Ausbeute von 100 mg, Krystallnadeln absetzte, die auf Thon von der anhaftenden Mutterlauge getrennt wurden. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und in ihrem Schmelzpunkt mit Bernsteinsäure identifiziert.

Der gleiche Versuch wurde mit der Abänderung, dass die die alkoholische Lösung vor dem Eindampfen mit Natronlauge genau neutralisiert wurde, wiederholt. Die dabei erhaltene wässrige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Diesser wurde teilweise abdestilliert und der Rest an der Luft verdunstet. Der saure Rückstand roch stark nach Essigsäure und wurde zur Gewinnung der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reduzierte Sublimat und Silbernitratlösung und enthielt somit Spuren von Ameisensäure. Diese wurde durch erneute Destillation mit Chromsauremischung zerstört; das Destillat mit Barytlauge versetzt und der Ueberschuss davon durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung entfernt. Aus dem konzentriertem Filtrat wurde die Essigsäure durch Silbernitrat als essigsames Silber gefällt und dieses aus heissem Wasser umkrystallisiert.

69.2 mg gaben 44.7 mg Silber.

Gefunden :	Berechnet f. CH_3COOAg
Ag. . . . 64.6%	Ag. . . . 64.7%

Der bei der Destillation zurückgebliebene Kolbeninhalt wurde mit Barytlösung genau neutralisiert, zur Trockne eingedampft, in 5 ccm Wasser gelöst und mit 25 ccm absolutem Alkohol das bernsteinsäure Baryt ausgefällt. Das Filtrat wurde nochmals in derselben Weise behandelt, von neuem eingedampft, in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Absieden des Aethers im Kolben zurückbleibende Säure wurde in Wasser gelöst und durch längeres Erwärmen mit Zinkoxyd in das Zinksalz übergeführt.

Dieses krystallisierte beim Verdunsten der Lösung und wurde zwischen Fliesspapier getrocknet.

332.4 mg dieser Substanz verloren beim Trocknen bei $100^{\circ}60.2$ mg an gewicht.

Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{10}O_6Zn + 3H_2O$
H_2O 18.14%	H_2O 18.16%
272.2 mg des trocknen Salzes gaben 90.8 mg ZnO .	
Gefunden:	Ber. f. $C_6H_{10}O_6Zn$.
ZnO 33.34%	ZnO 33.45%

Die Säure ist hierdurch als die inaktive Milchsäure charakteriert.

Zusammenfassung der Resultate:

1. Es wurde mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, dass die Chlorogensäure und die Hemichlorogensäure als Tetrahydropyronderivate aufzufassen sind.
 2. Die Pentacetylhemichlorogensäure liess sich mittels Bromierung und nachheriger Abspaltung von Brom zu dem Pentacetyl- α -chinoylkafeesäure isomerisieren.
 3. In den Liberiakaffeebohnen ist Citronensäure vorhanden.
 4. Das Trigonellin, das von *Polstorff* im arabischen Kaffee aufgefunden wurde, kommt gleichfalls im Liberiakaffee vor. Das von *Paladino* früher unter dem Namen Koffearin beschriebene Alkaloid ist als identisch mit dem Trigonellin zu betrachten.
 5. Bei dem Fermentationsprozess des Kaffees hat die dabei auftretende Milchsäuregärung das grösste praktische Interesse, weil es eben die dabei gebildete Milchsäure ist, wodurch der Fruchtschleim aufquillt und leicht abwäschbar wird.
-

